



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 38 568 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 38 568.4
㉔ Anmeldetag: 6. 8. 2001
㉕ Offenlegungstag: 6. 3. 2003

㉙ Int. Cl. 7:
C 08 G 63/78
C 08 G 63/91
C 08 K 7/20
C 08 K 5/51
C 08 K 3/10
C 08 J 5/10
C 09 D 5/16

DE 101 38 568 A 1

㉚ Anmelder:
Arteva Technologies S.a.r.l., Zürich, CH

㉛ Vertreter:
Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65203 Wiesbaden

㉞ Erfinder:
Schwarz, Jürgen, Dr., 86316 Friedberg, DE; Popp,
Jürgen, Dr., 65527 Niedernhausen, DE;
Wehrmeister, Thomas, Dr., 65428 Rüsselsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

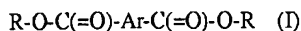
㉟ Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Polyester, antimikrobieller Polyester und seine Verwendung

㊱ Ein Polyester mit antimikrobiellen Eigenschaften wird durch Umesterung niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen, anschließender Polykondensation und Zumischen eines antimikrobiellen Additivs hergestellt, wobei dieses unmittelbar nach der Umesterung und vor der Polykondensation zudosiert wird. Der antimikrobielle Polyester enthält fein verteilte Partikel eines Phospho-Silicat-Glases, mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm und einer Durchschnittspartikelgröße von 1 µm. In dem Phospho-Silicat-Glas sind Metallionen aus der Gruppe Ag, Cu, Zn eingelagert. Aus dem Polyester werden insbesondere Monofilamente, Fasern, Folien, Membranen hergestellt.

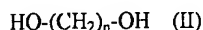
DE 101 38 568 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyesters mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Umesterung niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen, anschließende Polykondensation und Zumischen eines antimikrobiellen Additivs.
- [0002] Es ist bekannt, dass Silberionen, Kupferionen und Zinkionen antimikrobielle Eigenschaften haben. Beispielsweise werden Silberionen zur Desinfektion benutzt und zwar häufig in Form einer Silbernitratlösung. Die genannten Metallionen werden auch in Polymeren eingebettet, um ihre antimikrobiellen Eigenschaften zu nutzen.
- [0003] Zur Ausrüstung von Polymerfasern oder -folien, insbesondere von Polyesterfasern oder -folien mit antimikrobiellen Eigenschaften stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Auswahl, nämlich Beschichten der Fasern oder Folien nach der Herstellung oder Einarbeitung eines antimikrobiellen Additivs in die Polymere vor der Faser-/Folienherstellung. Das Problem beim Beschichten besteht darin, dass die Ausrüstung auf der Faser-/Folienoberfläche vorhanden ist und die antimikrobielle Wirksamkeit dadurch relativ schnell verloren geht. Ein weiterer Nachteil besteht in dem zusätzlichen Produktionsschritt des Beschichtens bei den Fasern-/Folienherstellern.
- [0004] Die Einarbeitung des antimikrobiellen Additivs in die Polymere vor der Faser-/Folienherstellung kann auf zwei Arten erfolgen, nämlich durch Hinzufügen organischer oder anorganischer Zusatzstoffe. Nachteile bei den organischen Zusatzstoffen im Vergleich mit anorganischen Additiven sind durch die Flüchtigkeit der organischen Additive gegeben, die diffundieren, wodurch ihre Einarbeitung in die Polymere direkt bei der Herstellung nahezu unmöglich ist. Dies gelingt nur dann, wenn während der Polymerherstellung Vakuum vorliegt. Ein weiterer Nachteil besteht in der geringen Waschbeständigkeit, da bereits nach wenigen Waschgängen die antimikrobielle Wirksamkeit der Textilien, die aus entsprechend behandelten Fasern gewirkt sind, nicht mehr gegeben ist. Auch die UV-Stabilität lässt zu wünschen, da durch die UV-Strahlung häufig die Zersetzung, d. h. die Deaktivierung solcher organischen Additive gegeben ist, ebenso besitzen diese im Allgemeinen eine geringe Hitzbeständigkeit. Bei der Herstellung/Verarbeitung von Polymeren herrschen im allgemeinen Temperaturen, bei denen die meisten organischen Additive zersetzt werden.
- [0005] Anorganische Zusatzstoffe sind im Allgemeinen besser als organische Zusatzstoffe als antimikrobielle Additive geeignet. Anorganische Zusatzstoffe sind in der Regel Hohlraumstrukturen mit eingebetteten Silberionen, die mit der Zeit an die Umgebung abgegeben werden, wobei dann die Silberionen antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Bei den Hohlraumstrukturen sind beispielsweise Zeolith-Strukturen bekannt, die eine relativ große Porengröße besitzen, wodurch die Silberionen unkontrolliert, d. h. zu schnell an die Umgebung abgegeben werden. Bei einer anderen bekannten Hohlraumstruktur sind die Silberionen in einer Zirkon-Keramik eingebettet. Des Weiteren ist eine unregelmäßige Hohlraumstruktur aus Phosphor-Silikat-Glas bekannt, aus der die Silberionen langsam und kontrolliert an die Umgebung abgegeben werden.
- [0006] Beispielsweise wird in der EP 0 677 989 eine antimikrobielle Pulverzusammensetzung beschrieben, die aus anorganischen Partikeln besteht, die eine primäre Oberflächenbeschichtung aus einem Metall enthalten und eine sekundäre schützende Oberflächenbeschichtung aus Silikaten oder Aluminium aufweisen. Ferner ist es bekannt, dass organische Polymere mit anorganischen Zusatzstoffen, enthaltend Hohlraumstrukturen mit eingeschlossenen Metallionen, wie Zeolith, Zr-P-Strukturen oder Glaspartikel, antimikrobielle Effekte hervorrufen.
- [0007] Die europäischen Patentanmeldungen EP 0 456 439 und EP 0 275 047 beschreiben Polymere mit Zeolith-Strukturen, die Metallionen an die Umgebung abgeben. Bekannt ist ferner eine Struktur, bei der Metallionen wie Ag-Ionen in einer Zirkon-Keramik eingebettet sind. Diese Zr-Keramik besitzt eine Zeolith-ähnliche Struktur. Die Herstellung dieser Struktur erfolgt durch Ag-Na-Austausch in Na-Zr-Phosphaten. In den japanischen Patentanmeldungen JP 05051815 A und JP 08175843 A werden auch Mischungen von Glaspartikeln mit Polyamidfasern oder anderen Polymeren beschrieben.
- [0008] Nachteilig für die Anwendung von Zeolith-Strukturen ist die unkontrollierte Abgabe der Metallionen, die zu einer starken Gelbfärbung des Polymerkörpers führt und zu einem starken Verlust an antimikrobieller Wirksamkeit. Nachteil bei den Zr-P-Strukturen ist gleichfalls der schnelle Verlust an antimikrobieller Wirksamkeit.
- [0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, dass die antimikrobielle Wirksamkeit von nach dem Verfahren hergestellten Polymeren, insbesondere von Polyestern, erheblich verlängert wird.
- [0010] Diese Aufgabe wird in der Weise gelöst, dass das antimikrobielle Additiv unmittelbar nach der Umesterung niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen zugemischt wird und anschließend die Polykondensation durchgeführt wird.
- [0011] In Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die Umesterung unter Zusatz weiterer Komponenten wie Di- oder Triglykole, Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, Ester modifizierter aromatischer Dicarbonsäuren, trifunktionellen Verbindungen und/oder Modifizierungskomponenten wie TiO_2 . Das antimikrobielle Additiv wird zweckmäßigerweise als Suspension in Ethylenglykol und/oder Di- oder Tri-Glykol zudosiert. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass antimikrobielle Additiv als Pulver dem Umesterungsprodukt zuzumischen.
- [0012] Weitere Verfahrensmaßnahmen bestehen darin, die Polykondensation unter Zusatz weiterer aromatischer oder aliphatischer (Di-)Carbonsäuren oder zusätzlicher Modifizierungskomponenten wie TiO_2 auszuführen.
- [0013] Gemäß dem Verfahren wird die Umesterung und anschließende Polykondensation von aliphatischen Estern aromatischer Dicarbonsäuren gemäß der Formel I



- mit R = aliphatischer Rest, Ar = (substituierter) Aromat, insbesondere Dimethylterephthalat (DMT) und aliphatischen Diolen gemäß der Formel II



mit $n = 2$ bis 10, insbesondere Ethylenglykol ausgeführt.

[0014] In Ausgestaltung des Verfahrens wird das antimikrobielle Additiv in Gestalt von Partikeln einer Glasmatrix, in der Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen eingebaut sind, zugemischt, werden die Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen nach dem Einbau der Partikel in den Polyester gleichmäßig und langsam freigesetzt und an die Oberfläche des Polyesters abgegeben. Die Glasmatrix wird zweckmäßigerweise durch kontrollierte Abkühlung einer Phospho-Silikat-Glasschmelze, die mindestens drei der Bestandteile P, Zn, Al, Si, B, Mg und O enthält und Einlagerung der Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen in der Glasschmelze hergestellt.

[0015] Die weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich aus den Maßnahmen der Patentansprüche 9 bis 19.

[0016] Im Rahmen der Aufgabe soll auch ein antimikrobieller Polyester auf der Basis niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole hergestellt werden, der sich problemlos auch bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten von mehr als 4000 m/min von Spinnendensblöcken zu Monofilamenten und Fasern verarbeiten lässt, die nur sehr wenig Fadenbrüche aufweisen. Der Polyester soll sich auch problemlos zu Folien, extrudiert aus Breitschlitzdüsen, verarbeiten lassen, ohne dass eine größere Anzahl von Bruchstellen in den Folien auftreten.

[0017] Diese Aufgabe wird in der Weise gelöst, dass der Polyester feinverteilte Partikel eines Phospho-Silikat-Glases mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm und einer Durchschnittspartikelgröße von 1 μm enthält, und dass in dem Phospho-Silikat-Glas eingeschlossene Metallionen kontrolliert aus dem Phospho-Silikat-Glas an die Oberfläche des Polyesters diffundieren und dort ihre antimikrobielle Wirksamkeit entfalten.

[0018] In Ausgestaltung der Erfindung besitzt das Phospho-Silikat-Glas eine unregelmäßige Netzstruktur, in der die Metallionen aus der Gruppe Ag, Cu, Zn gleichmäßig eingelagert sind.

[0019] Im unmattem Zustand des Polyesters liegen zweckmäßigerweise die Farbzahlskomponenten a^* im Bereich von -5 bis $+5$, insbesondere von -3 bis $+3$, b^* im Bereich von -6 bis $+20$, insbesondere von -2 bis $+6$, und L^* im Bereich von $+30$ bis $+95$, insbesondere von $+50$ bis $+70$.

[0020] In Weiterbildung der Erfindung enthält der Polyester 20 bis 200 ppm eines Metalls eines Umesterung-Katalysators aus der Gruppe Mn, Mg, Zn, Ca, Li, Na, K, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, 3 bis 500 ppm eines Polykondensation-Katalysators aus der Gruppe Sb, Ti, Ge, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, 20 bis 200 ppm einer phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat und 0,3 bis 2,0 Gew.-% antimikrobielles Additiv, bezogen auf das Gewicht des Dimethylterephthalats. Des weiteren enthält er ein Mattierungs-, Aufhellungs- und/oder Farbanpassmittel.

[0021] Der erfindungsgemäße Polyester kann zur Herstellung von Monofilamenten, Fasern, Folien, Membranen, geformten Gegenständen, Zusätzen für Farben, Anstrichen, Baumaterialien wie Zement, Schutzüberzügen von Metallen verwendet werden.

[0022] Das antimikrobielle Additiv hat mehrere Vorteile wie die gute Durchmischung und Verteilung der Partikel, die dadurch erreicht wird, dass das Additiv bereits zu einem frühen Zeitpunkt bei der Herstellung des Polymers als Pulver oder Suspension zudosiert wird und dadurch das antimikrobielle Additiv bereits gut verteilt in dem Polymer eingearbeitet wird, was sich in einer deutlich verbesserten Verarbeitbarkeit bzw. Verspinnbarkeit von Monofilamenten und Fasern bemerkbar macht. Damit entfallen weitere aufwendige Verarbeitungsschritte wie Pulverdosisierung am Extruder kurz vor der Verspinnung oder der Einsatz von Masterbatches.

[0023] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymere erzeugen, die einen geringen Verlust an antimikrobieller Wirksamkeit während der Einarbeitung in den Polyester aufweisen und keine schnelle Deaktivierung der antimikrobiellen Wirksamkeit selbst nach 40 bis 50 Wasch-Zyklen der entsprechenden Textilien zeigen.

[0024] Ein Beispiel für organische Polyester ist bevorzugt Polyethylterephthalat, weitere Beispiele sind Polybutylterephthalat, Polyethylenisophthalat, Polyhexamethylterephthalat bzw. deren Copolyester.

[0025] Unter dem Begriff Phospho-Silikat-Glases ist eine Glasmatrix mit unregelmäßiger Hohlraumstruktur zu verstehen, die Metallionen mit antimikrobiellen Eigenschaften, wie beispielsweise Silber-, Kupfer- und/oder Zinkionen enthält. Das Phospho-Silikat-Glas weist als Bestandteile P, Zn, Al, B, Mg, Si und O auf. Die Glasmatrix ist mit Metallionen, bevorzugt Ag^+ -Ionen modifiziert, die eine antimikrobielle Aktivität nach ihrer Freisetzung entfalten. Bei der Herstellung des Phospho-Silikat-Glases wird das geschmolzene Glas kontrolliert abgekühlt, wobei es zur Ausbildung einer unregelmäßigen Netzwerkstruktur kommt. In dieses Netzwerk werden die Metallionen gleichmäßig eingelagert und abschließend erstarrt die Glasschmelze kontrolliert. Die Metallionen werden langsam und kontrolliert aus der Glasmatrix nach deren Einbau in den Polyester an die Umgebung abgegeben. Bestandteile des Glases sind beispielsweise P_2O_5 , ZnO , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO und Silikate.

[0026] Geeignete Metallionen leiten sich ab von Silber-, Kupfer- oder Zinkverbindungen. Diese Metallionen liefern beispielsweise Silber, Silberoxid Ag_2O , Silberhalogenide wie AgCl , AgBr oder AgI , Kupfer, Kupfer(I)-oxid, Kupfer(II)-oxid, Kupfersulfid, Zinkoxid, Zinksulfid Zinksilikat (ZnSiO_3) und Mischungen von diesen. Bevorzugte Metallionen sind Silber mit Zinksilikat, Silber mit Kupfer(II)-oxid sowie Silberoxid Ag_2O .

[0027] Die Partikelgröße des Phospho-Silikat-Glases beträgt 0,5 μm bis 10 μm , bevorzugt durchschnittlich 1 μm . Die Partikel des Glases liegen als weißes Pulver vor.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise in einem geschlossenen inerten Reaktionsgefäß aus Glas oder Metall durchgeführt. Dazu werden für die Umesterungsreaktion die Komponenten Dimethylterephthalat und Ethylenglykol einzeln in das Reaktionsgefäß überführt und unter Rühren gemischt. Das Verhältnis von Dimethylterephthalat zu Ethylenglykol beträgt von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5 bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 3.

[0029] Danach wird der Umesterungskatalysator zugesetzt. Geeignete Katalysatoren für die Umesterung sind Verbindungen von Metallen der Gruppen Ia (z. B. Li, Na, K), IIa (z. B. Mg, Ca) und VIIa (z. B. Mn) des Periodensystems, insbesondere solche, die eine gewisse Löslichkeit in dem Umesterungsansatz haben, so wie deren Salze von organischen Säuren. Bevorzugt sind die Salze der folgenden Metalle Mn, Zn, Ca oder Mg, insbesondere des Mangans, mit niederen aliphatischen Carbonsäuren, insbesondere der Essigsäure wie Manganacetattetrahydrat ($\text{Mn}(\text{ac})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$). Die Menge

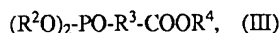
des Umesterungskatalysators beträgt 20 bis 200 ppm, bevorzugt 50 bis 100 ppm, jeweils bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat. Die Menge des Umesterungskatalysators in Gestalt eines Mangansalzes einer organischen Säure beträgt 40 bis 150 ppm, insbesondere 50 bis 100 ppm, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat.

[0030] Die Umesterungsreaktion erfolgt beispielsweise bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von etwa 100°C bis 200°C, bevorzugt von etwa 140°C bis 190°C.

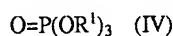
[0031] Das abgespaltene Methanol und Ethylenglykol werden abgetrennt und gegebenenfalls in einem anderen Gefäß gesammelt. Die Umesterungsreaktion ist bekannt und wird beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnummer 0 699 700 A2 im Detail beschrieben.

[0032] Das Umesterungsprodukt wird anschließend mit dem antimikrobiellen Additiv gemischt. Das antimikrobielle Additiv wird beispielsweise in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,5 oder 1,0 Gew.-%, bezogen auf Dimethylterephthalat zugegeben. Das antimikrobielle Additiv wird entweder als Pulver oder als Suspension in Ethylenglykol dem Umesterungsprodukt zudosiert.

[0033] Es werden bspw. noch weitere Additive zugegeben, bei denen es sich um phosphorhaltige Verbindungen (P-Verbindungen) wie Phosphorsäure, phosphorige Säure, Polyphosphorsäure und Phosphonsäuren und Derivate der P-Verbindungen handelt. Diese Additive stabilisieren den Katalysator für die Umesterung. Besonders geeignete P-Verbindungen sind Mischungen von Phosphonsäureestern der Formel III



20 worin R^2 , R^3 und R^4 Alkylreste bedeuten, mit Alkylhydroxyalkylphosphorsäureestern der Formel IV



30 worin R^1 gleich oder verschieden ist und Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder alkoxylierte Hydroxyalkylreste bedeutet. Diese P-Verbindungen werden vor Beginn der Polykondensation hinzugefügt, um den Umesterungs-Katalysator durch Komplexbildung zu inaktivieren, weil anderenfalls die Polykondensation beeinträchtigt würde.

[0034] Die einzelne P-Verbindung wird beispielsweise in einer Menge von 20 bis 200 ppm, bevorzugt von 20 bis 50 ppm, insbesondere von 31 ppm, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat zugegeben und mit den übrigen Komponenten der Reaktion vermischt. Weitere Additive sind Aufhellungs-, Mattierungsmittel oder Additive zur Farb-
40 anpassung, die in geeigneten Mengen dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

[0035] Ferner werden Polykondensation-Katalysatoren wie Sb, Ti oder Ge zugefügt. Bevorzugt wird Sb als Sb_2O_3 eingesetzt. Die Polykondensation-Katalysatoren werden beispielsweise in einer Menge von 3 bis 500 ppm, im Falle von Sb von 200 oder 250 bis 400 ppm, insbesondere von etwa 327 ppm zugegeben und mit den übrigen Komponenten der Reaktion vermischt. Im Falle von Titan als Polykondensationskatalysator werden bevorzugt 5 bis 20 ppm reines Titan hinzugegeben. Die Mengen der Katalysatoren beziehen sich jeweils auf die Menge an Dimethylterephthalat.

[0036] Anschließend wird in einem Temperaturbereich von etwa 200°C bis 300°C, bevorzugt von 250°C bis 290°C, unter verminderten Druck die Polykondensation durchgeführt. Die Polykondensation erfolgt beispielsweise in einem Druckbereich von Normaldruck bis zu einem Unterdruck von 0,1 Torr. Nach Erreichen der gewünschten Viskosität wird der entstandene Polyester bei Temperaturen von etwa 270°C bis 300°C extrudiert und granuliert. Anschließend wird der
40 entstandenen Polyester getrocknet und kann dann durch Verspinnen zu Fasern weiter verarbeitet werden. Aus den Fasern werden Gewebe oder Gestricke gefertigt.

[0037] Die Erfindung betrifft ferner einen antimikrobiellen Polyester, enthaltend wenigstens ein organisches Polymer und ein antimikrobielles Additiv in Partikelform.

[0038] Der antimikrobielle Polyester weist eine gute antimikrobielle Wirksamkeit gegen Bakterien und Pilze auf. Die
45 Wirksamkeit bleibt stabil, selbst nach 50 Wasch-Zyklen der entsprechenden Textilien, die auf der Basis des Polyesters gefertigt werden.

[0039] Der erfindungsgemäße antimikrobielle Polyester kann in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden wie Farben, Anstrichen, Überzügen, Zementzusätzen oder Maurermaterialien, aber auch in Artikeln wie Folien, Membranen, Fasern, Monofilamenten.

50 [0040] Aus dem erfindungsgemäßen antimikrobiellen Polyester können auch geformte Erzeugnisse gefertigt werden wie Pulver, Granulate oder Gegenstände, die daraus geformt werden wie Container, Röhren oder Bürsten. Damit ein guter antimikrobieller Effekt erzielt wird, sollte der geformte Gegenstand eine große Oberfläche besitzen. Die Menge des antimikrobiellen Polyester an dem gesamten geformten Gegenstand beträgt beispielsweise 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gegenstandes.

55 [0041] Zur Herstellung von antimikrobiellen Erzeugnissen wird antimikrobieller Polyester direkt verarbeitet oder mit einem weiteren Standardpolyester vermischt, und aus der erhaltenen Mischung durch Beschichten, Formen, Granulieren, Extrudieren, Spinnen oder Schmelzblasen das Erzeugnis geformt.

[0042] Der antimikrobielle Polyester kann auch zur Bekämpfung von Mikroorganismen verwendet werden, in dem eine kontrollierte Freisetzung der Metallionen in einem wässrigen Medium erfolgt, das mit den Mikroorganismen in Be-
60 rührung gebracht wird.

[0043] Ein geeignetes Medium ist beispielsweise eine wässrige Lösung, die auf die Haut von Säugetieren oder andere Teile des Körpers von Säugetieren aufgebracht wird, was im allgemeinen zur erfolgreichen Bekämpfung von Mikroorganismen ausreicht. Beispiele für Mikroorganismen sind Bakterien, Pilze, Viren, Algen oder Protozoen. Unter dem Begriff "Bakterien" werden Eubakterien und Archäebakterien verstanden.

65 [0044] Die Erfindung wird im Folgenden an Hand von erfinderischen Beispielen, denen Vergleichsbeispiele gegenübergestellt sind, näher erläutert.

Ohne TiO_2 und ohne antimikrobielles Additiv

[0045] 2000 g Dimethylterephthalat (DMT) und 1200 ml Ethylenglykol wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Manganacetattetrahydrat ($\text{Mn}(\text{ac})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$)) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 145°C bis 183°C bei Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und Ethylenglykol (insgesamt 875 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden 31 ppm P-Verbindung (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polymer-Katalysators (327 ppm Sb als Sb_2O_3) wurde die Polykondensation im Temperaturbereich von 275°C bis 283°C und in einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,32 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensation-Reaktor mit N_2 belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO_2 [Gew -%]	amA [Gew -%]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew -%]
1	247	116	0,0	0,0	4,3	56,2	824 (0,63)	255	77	n.d.	n.d.

UE-Zeit=Umesterungszeit; PK-Zeit=Polykondensationszeit; amA= antimikrobielles Additiv;
b*, L* = Farbparameter oder -zahlen; SV (IV) = spezifische Viskosität (Intrinsische Viskosität);

Tm = Schmelzpunkt des Polyesters; Tg = Glasstemperatur des Polyesters, n. d. = nicht definiert.

Vergleichsbeispiel 2

Mit TiO_2 und ohne antimikrobielles Additiv

[0046] 2000 g DMT und 1200 ml Ethylenglykol (EG) wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als $\text{Mn}(\text{ac})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 148°C bis 185°C und bei Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (878 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden als Mn-Stabilisator 31 ppm phosphorige Säure (P), wobei P auf DMT bezogen ist; beispielsweise auch als Phosphorsäure-Derivate wie oxalkylierte Alkylhydroxyalkylphosphorsäureester (PHM-Ester), zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensation-Katalysators (327 ppm Sb als Sb_2O_3) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 275°C bis 286°C in einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,35 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensation-Reaktor mit N_2 belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO_2 [Gew -%]	amA [Gew -%]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew -%]
2	209	110	0,04	0,0	2,1	60,5	850 (0,65)	n.d.	n.d.	17,2	0,73

Vergleichsbeispiel 3

Ohne TiO_2 und mit Zirkon-Keramik (Zr-P mit eingebetteten Ag-Ionen)

[0047] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als $\text{Mn}(\text{ac})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 144°C bis 182°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (869 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensation-Katalysators (327 ppm Sb als Sb_2O_3) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 275°C bis 281°C und in einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,46 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensation-Reaktor

mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Nr.	UE-Zeit [min]	PK- Zeit [min]	TiO ₂ [Gew - %]	amA [Gew - %]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew - %]
3	220	101	0,0	1,0	9,1	54,1	837 (0,64)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Vergleichsbeispiel 4

[0048] Mit 0,4 Gew.-% TiO₂ und 1,0 Gew.-% antimikrobielles Additiv in der Faser. Das Additiv wurde als 20 Gew.-%iges Masterbatch in den Spinn-Extruder eingegeben. Es wurde Standardpolyester durch die Zugabe des Masterbatches antimikrobiell ausgerüstet. Die Mengenverhältnisse wurden so gewählt, dass die Konzentration an antimikrobiellem Additiv nach der Verspinnung 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Fasergewicht, in der Faser betrug. Die Mengenverhältnisse entsprachen in etwa denjenigen des Beispiels 5, ebenso der Anteil von 73 ppm Mn des Umesterung-Katalysators, bezogen auf DMT als Mn(ac)₂ × CH₂O. Die Umesterung und der anschließende Glykolabtrieb wurden bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von etwa 250°C durchgeführt. Bei einer Massetemperatur von 245°C wurden 31 ppm P als Mn-Stabilisator, bezogen auf DMT, als PHM-Ester und 0,4 Gew.-% TiO₂, bezogen auf DMT, beispielsweise als 18 bis 20%ige Dispersion in EG zugegeben. Des weiteren wurden 327 ppm Sb in 2,0 Gew.-%iger Lösung in EG als Polykondensations-Katalysator zugegeben. Die Schmelze wurde bei 250°C vom Umesterungs-Reaktor in den Polykondensation-Reaktor überführt, in dem die Polykondensation bei 250° bis 290°C unter vermindertem Druck erfolgte. Der erhaltene Polyester wurde in den Spinn-Extruder zusammen mit dem Masterbatch eingegeben. Wird die aus dem Spinnextruder austretende Schmelze mit einer Abzugsgeschwindigkeit von größer als 4000 m/min versponnen, so kommt es zu einer deutlich erhöhten Anzahl von Fadenbrüchen im Vergleich mit einem Polyester, bei dem die Zugabe des antimikrobiellen Additivs unmittelbar nach der Umesterung vorgenommen wird. Die Verspinnbarkeit ist deutlich schlechter als bei den erfindungsgemäßen Beispielen, bei denen durch die sehr gute Partikelverteilung im Polymer die Verspinnung bei Abzugsgeschwindigkeiten von 4500 bis 5000 m/min problemlos durchgeführt werden kann.

Erfindungsgemäße Beispiele

[0049] Die Farbzahlkomponenten im unmatierten Zustand des Polyesters liegen in den Bereichen
a* von -3 bis +3
b* von -2 bis +6
L* von +50 bis +70.
[0050] In den nachfolgenden Tabellen 4 bis 8 sind jeweils nur die Farbzahlkomponenten b* und L* für die einzelnen Beispiele angegeben.

Beispiel 1

Ohne TiO₂ und mit 0,5 Gew.-% antimikrobiellem Additiv

[0051] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Mn(ac)₂ × 4 H₂O) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 144°C bis 183°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (869 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden aus dem Bereich 25 bis 40 ppm, bevorzugt 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensations-Katalysators (327 ppm Sb als Sb₂O₃) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 275°C bis 284°C und einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,56 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensations-Reaktor mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Nr.	UE-Zeit [min]	PK- Zeit [min]	TiO ₂ [Gew - %]	amA [Gew - %]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew - %]
4	223	105	0,0	0,5	4,8	50,1	801 (0,62)	253	77	n.d.	n.d.

DE 101 38 568 A 1

Beispiel 2

Ohne TiO₂ und mit 1,0% antimikrobiellem Additiv

[0052] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Mn(ac)₂ × 4 H₂O) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 144°C bis 180°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (869 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden aus dem Bereich 25 bis 40 ppm, bevorzugt 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensations-Katalysators (327 ppm Sb als Sb₂O₃) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 279°C bis 282°C und in einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,31 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensations-Reaktor mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO ₂ [Gew -%]	amA [Gew -%]	b*	L*	SV (IV)	T _m [°C]	T _g [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew -%]
5	215	109	0,0	1,0	5,6	51,6	827 (0,63)	253	76	n.d.	n.d.

Beispiel 3

Mit 0,04% TiO₂ und 0,5% antimikrobielles Additiv

[0053] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Mn(ac)₂ × 4 H₂O) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 149°C bis 183°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (865 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden aus dem Bereich 25 bis 40 ppm, bevorzugt 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensations-Katalysators (327 ppm Sb als Sb₂O₃) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 277°C bis 285°C und einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,26 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensations-Reaktor mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO ₂ [Gew -%]	amA [Gew -%]	b*	L*	SV (IV)	T _m [°C]	T _g [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew -%]
6	210	103	0,04	0,5	2,5	57,7	835 (0,64)	n.d.	n.d.	13,7	1,66

Beispiel 4

Mit 0,04% TiO₂ und 1,0% antimikrobielles Additiv

[0054] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Mn(ac)₂ × 4 H₂O) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Massetemperatur von 147°C bis 183°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (880 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden bevorzugt 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensations-Katalysators (327 ppm Sb als Sb₂O₃) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 275°C bis 284°C und einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,22 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensations-Reaktor mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 7 zu finden.

Tabelle 7

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO ₂ [Gew. -%]	amA [Gew. -%]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew]
7	200	101	0,04	1,0	0,9	55,5	823 (0,63)	n.d.	n.d.	16,2	1,61

Beispiel 5

Mit 0,4% TiO₂ und 1,0% antimikrobielles Additiv

[0055] 2000 g DMT und 1200 ml EG wurden zusammen mit 73 ppm Mn (bezogen auf DMT, als Mn(ac)₂ × 4 H₂O) vorgelegt. Die Umesterung wurde bei einer Masstemperatur von 145°C bis 186°C und Normaldruck durchgeführt. Abgespaltenes Methanol und EG (860 ml) wurden in einem Vorlagegefäß gesammelt. Danach wurden bevorzugt 31 ppm P (bezogen auf DMT, als PHM-Ester) als Mn-Stabilisator zugegeben. Nach Zugabe des Polykondensations-Katalysators (327 ppm Sb als Sb₂O₃) wurde die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 276°C bis 286°C und einem Druckbereich von Normaldruck bis 0,30 Torr durchgeführt. Nach Ende der Polykondensation wurde der Polykondensations-Reaktor mit N₂ belüftet und der entstandene Polyester wurde granuliert. Wesentliche Kennzahlen sind in der Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8

Nr.	UE-Zeit [min]	PK-Zeit [min]	TiO ₂ [Gew. -%]	amA [Gew. -%]	b*	L*	SV (IV)	Tm [°C]	Tg [°C]	COOH [mmol/ kg]	DEG [Gew]
8	235	90	0,4	1,0	-0,7	68,6	856 (0,65)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Beispiel 6

Herstellung von Schlauchgestriicken

[0056] Von folgenden Mustern aus den oben beschriebenen Beispielen wurden nach dem Verspinnen Schlauchgestricke angefertigt:

	TiO ₂ [Gew.-%]	antimikrobielles Additiv [Gew.-%]
Bsp. 5:	0,4 %	1,0%
Bsp. 4:	0,04 %	1,0%
Bsp. 3:	0,04 %	0,5%
Vergl.-Bsp. 3:	0,0 %	1,0% Zirkon-Keramik
Vergl.-Bsp. 2:	0,04 %	kein antimikrobielles Additiv

[0057] Wesentliche Parameter der Verarbeitung sind in der Tabelle 9 angegeben:

Tabelle 9

Beispiel-Nummer	3	4	5	Vgl.-Bsp.2	Vgl.-Bsp.3	Vgl.-Bsp.4
Extruderzone 1 [°C]	270	265	275	285	270	270
Extruderzone 2/3 [°C]	276	275	265	280	276	275
Spinnkopf [°C]	276	270	275	285	276	275
Düse [°C]	275	270	275	286	275	275
Schneckendrehzahl [min ⁻¹]	80	70	60	70	80	70
Pumpendrehzahl [min ⁻¹]	16	16	16	16	16	16
Pumpenvolumen [cm ³]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Titer [dtex]	56	53	54	56	56	60
Düsenlochzahl	24	24	24	24	24	24
Düsenlochdurchmesser [μm]	250	250	250	250	250	250
Düsendruck [bar]	130	120	140	180	170	140
Galetten [m/min]	4464	4520	4557	4530	4525	< 4000
Changierung [Hz]	220	220	220	220	220	220
Wickler [m/min]	4500	4500	4500	4500	4500	< 4000

[0058] Die Herstellung der Schlauchgestricke erfolgte auf einer Rundstrickmaschine mit feststehendem Nadelzylinder und umlaufenden Strickschlössern. Zylinderdurchmesser 5,2 Zoll und 18er Teilung (18 Nadeln/Zoll).

[0059] Erfolgte bei den Ausgangsstoffen der Fasern die Zugabe des antimikrobiellen Additivs bereits nach erfolgter Umesterung, konnte durch die sehr gute Partikelverteilung im Polymer die Verspinnung bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 4500 m/min ohne Probleme durchgeführt werden. Im Fall des Vergleichsbeispiels 4 (antimikrobielle Ausrüstung der Fasern durch Zugabe eines 20%igen Masterbatches zum Spinnextruder) wird eine deutlich schlechtere Verspinnbarkeit beobachtet. Es kommt zum Auftreten einer deutlich erhöhten Anzahl von Fadenbrüchen. Des weiteren kann nur eine Abzugsgeschwindigkeit von maximal 4000 m/min erreicht werden.

Antimikrobielle Untersuchungen

[0060] An den erhaltenen Schlauchgestricken wurden nach der japanischen Prüfmethode JIS L 1902 antimikrobielle Tests durchgeführt.

[0061] Die zu prüfenden Fasern stammen aus dem Vergleichsbeispiel 2 und dem erfindungsgemäßen Beispiel 3. Die Fasern wurden mit *Staphylococcus aureus* bzw. *Klebsiella pneumoniae* beimpft und nach 18 Stunden Inkubationszeit die Zahl der noch vorhandenen Bakterien bestimmt. Zur Bestimmung der Langzeitbeständigkeit der antimikrobiellen Ausrüstung wurden die beiden Proben 50 mal bei 40°C gewaschen und ebenfalls nach JIS L 1902 getestet. Die Bestimmung der lebenden Zellen erfolgte 18 Stunden nach dem letzten Waschgang.

[0062] Die nachfolgende Tabelle 10 zeigt die Anzahl der lebenden *Staphylococcus aureus* bzw. *Klebsiella pneumoniae* der unbehandelten und 50 mal gewaschenen Proben.

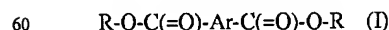
Tabelle 10

Beispiel-Nr.	Log (Zahl der lebenden Staphylococcus aureus)		Log (Zahl der lebenden Klebsiella pneumoniae)	
	Zu Beginn	Nach 18h	Zu Beginn	Nach 18h
Kontrolle (Nylongewebe)	5.43	6.04	5.53	7.45
Vergl.-Bsp. 2 (PET-Standard)	5.53	4.68	5.64	6.70
Bsp. 3	5.50	0.64	5.46	1.63
Ergebnisse nach 50 Waschgängen				
Vergl.-Bsp. 2 (PET-Standard)	5.65	5.89	5.53	6.70
Bsp. 3	5.45	0.57	5.49	1.67

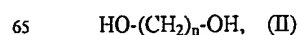
- [0063] Die Daten zeigen eine starke antimikrobielle Aktivität bei Beispiel 3, selbst nach 50 Waschvorgängen, bei dem das erfindungsgemäße antimikrobielle Additiv eingesetzt wurde. Die Zahl der über lebenden Zellen nach 18 h Inkubationszeit von Staphylococcus aureus bleibt konstant niedrig unabhängig davon, ob die Untersuchung an den unbehandelten d. h. nicht gewaschenen bzw. 50 mal gewaschenen Fasern erfolgt. Beim Kontrollgewebe (Nylon) steigt die Anzahl der lebenden Bakterien nach 18 h Inkubationszeit sogar noch an, während beim PET-Standardgewebe ohne antimikrobielle Ausrüstung keine bzw. nur eine sehr schwache antibakterielle Wirkung zu beobachten ist.
- [0064] Diese Daten zeigen, dass die erfindungsgemäße Zugabe des antimikrobiellen Additivs bereits nach beendeter Umesterung nicht zu einer Beeinträchtigung bzw. Deaktivierung des antimikrobiellen Additivs führt. Durch die hierdurch erreichbare gleichmäßige Verteilung des antimikrobiellen Additivs in die Faser wird der antimikrobielle Wirkstoff langsam und kontrolliert an die Umgebung abgegeben, so dass selbst nach 50 mal Waschen eine unverändert hohe antimikrobielle Wirksamkeit beobachtet wird.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Polyesters mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Umesterung niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen, anschließende Polykondensation und Zuzumischen eines antimikrobiellen Additivs, **dadurch gekennzeichnet**, dass das antimikrobielle Additiv unmittelbar nach der Umesterung niederer, aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren mit aliphatischen Diolen zugemischt wird und anschließend die Polykondensation durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung unter Zusatz weiterer Komponenten wie Di- oder Tri-Glykolen, Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, Ester modifizierter aromatischer Dicarbonsäuren, trifunktionellen Verbindungen und/oder Modifizierungskomponenten wie TiO_2 erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Additiv als Suspension in Ethylenglykol und/oder Di- oder Tri-Glykol zudosiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Additiv als Pulver dem Umesterungsprodukt zugemischt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation unter Zusatz weiterer aromatischer oder aliphatischer (Di-)Carbonsäuren oder zusätzlicher Modifizierungskomponenten wie TiO_2 erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung und anschließende Polykondensation von aliphatischen Ester aromatischer Dicarbonsäuren gemäß der Formel I



mit R = aliphatischer Rest, Ar = (substituierter) Aromat, insbesondere Dimethylterephthalat (DMT) und aliphatischen Diolen gemäß der Formel II



mit n = 2 bis 10, insbesondere Ethylenglykol ausgeführt wird.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Additiv in Gestalt von Partikeln

einer Glasmatrix, in der Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen eingebaut sind, zugemischt wird und dass die Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen nach dem Einbau der Partikeln in den Polyester gleichmäßig und langsam freigesetzt und an die Oberfläche des Polyesters abgegeben werden.

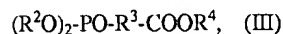
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasmatrix durch kontrollierte Abkühlung einer Phospho-Silicat-Glasschmelze, die mit mindestens drei der Bestandteile P, Zn, Al, Si, B, Mg und O enthält und Einlagerung der Ag-, Cu- und/oder Zn-Ionen in der Glasschmelze hergestellt wird. 5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Additiv dem Umesterungsprodukt in einer Menge von 0,2 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Dimethylterephthalat, zugemischt wird.

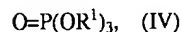
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Additiv in einer Menge von 0,3 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht an Dimethylterephthalat zugemischt wird. 10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Additive in Gestalt von phosphorhaltigen Verbindungen aus der Gruppe Phosphorsäure, phosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Phosphonsäuren sowie den Derivaten der phosphorhaltigen Verbindungen der Umesterungsstufe zugemischt werden. 15

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen von Phosphonsäureestern der Formel III



worin R^2 , R^3 und R^4 Alkylreste bedeuten, mit Alkylhydroxyalkylphosphorsäureestern der Formel IV 20



worin R^1 gleich oder verschieden ist und Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder alkoxylierte Hydroxyalkylreste darstellen, der Umesterungsstufe zugesetzt werden. 25

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelne phosphorhaltige Verbindung in einer Menge von 20 bis 200 ppm, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, zugemischt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelne phosphorhaltige Verbindung in einer Menge von 20 bis 50 ppm, insbesondere von 25 bis 40 ppm, jeweils bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat zugemischt wird. 30

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung mit den Komponenten Dimethylterephthalat und Ethylenglykol im Verhältnis 1 : 1,5 bis 1 : 3,5, bei Normaldruck, in einen Temperaturbereich von 100 bis 200°C, in Anwesenheit eines Umesterungskatalysators in Gestalt eines Salzes organischer Säuren der Metalle Mn, Mg, Zn, Ca, Li, Na, K in einer Menge von 20 bis 200 ppm, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, ausgeführt wird. 35

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Umesterungskatalysator ein Salz einer organischen Säure des Metalls Mn in einer Menge von 40 bis 150 ppm, insbesondere 50 bis 100 ppm ist, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umesterung Additive als Mattierungs-, Aufhellungs- und/oder Farbanpassmittel hinzugemischt werden. 40

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensation in einem Temperaturbereich von 200 bis 300°C, einem Druckbereich von Normaldruck bis zu einem Unterdruck von 0,1 Torr und in Anwesenheit eines Polykondensations-Katalysators in einer Menge von 3 bis 500 ppm, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, ausgeführt wird. 45

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe der Oxide der Metalle Sb, Ti, Ge ausgewählt wird, wobei im Falle von Sb_2O_3 eine Menge von 200 bis 400 ppm, insbesondere 250 bis 400 ppm, bevorzugt von 327 ppm und im Falle von TiO_2 eine Menge von 5 bis 20 ppm, jeweils bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, zugegeben wird.

20. Antimikrobieller Polyester auf der Basis niederer aliphatischer Ester aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischer Diole, herstellbar nach dem Verfahren des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, dass er fein verteilte Partikel eines Phospho-Silicat-Glases mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm und einer Durchschnittspartikelgröße von 1 µm enthält und dass in dem Phospho-Silicat-Glas eingeschlossene Metallionen kontrolliert aus dem Phospho-Silicat-Glas an die Oberfläche des Polyesters diffundieren und dort ihre antimikrobielle Wirksamkeit entfalten. 50

21. Antimikrobieller Polyester nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Phospho-Silicat-Glas eine unregelmäßige Netzstruktur besitzt, in der die Metallionen aus der Gruppe Ag, Cu, Zn gleichmäßig eingelagert sind. 55

22. Antimikrobieller Polyester nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass im unmattierten Zustand des Polyesters die Farbzahlkomponenten

a* im Bereich von -5 bis +5, insbesondere von -3 bis +3,

b* im Bereich von -5 bis +20, insbesondere von -2 bis +6,

L* im Bereich von +30 bis +95, insbesondere von +50 bis +70 liegen. 60

23. Antimikrobieller Polyester nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteile des Phospho-Silicat-Glases neben Silikat zwei oder mehrere der Oxide P_2O_5 , ZnO, Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO sind.

24. Antimikrobieller Polyester nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass er 20 bis 200 ppm eines Metalls eines Umesterung-Katalysators aus der Gruppe Mn, Mg, Zn, Ca, Li, Na, K, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, 3 bis 500 ppm eines Polykondensation-Katalysators aus der Gruppe Sb, Ti, Ge, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, 20 bis 200 ppm einer phosphorhaltigen Verbindung, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat und 0,3 bis 2,0 Gew.-% antimikrobielles Additiv, bezogen auf die Menge an Dimethylterephthalat, ent- 65

DE 101 38 568 A 1

hält.

25. Antimikrobieller Polyester nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Mattierungs-, Aufhellungs- und/oder Farbanpassmittel enthält.

26. Verwendung des antimikrobiellen Polyesters gemäß den Ansprüchen 20 bis 25 zur Herstellung von Monofilamenten, Fasern, Folien, Membranen, geformten Gegenständen, Zusätzen für Farben, Anstrichen, Baumaterialien wie Zement, Schutzüberzügen von Metallen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65